




# TONER COMPOSITION

**Patent number:** JP57119364  
**Publication date:** 1982-07-24  
**Inventor:** CHIN ETSUCHI RU  
**Applicant:** XEROX CORP  
**Classification:**  
 - international: G03G9/08  
 - european: G03G9/097D1; G03G9/097D2  
**Application number:** JP19810189848 19811126  
**Priority number(s):** US19800212969 19801204

## Also published as:

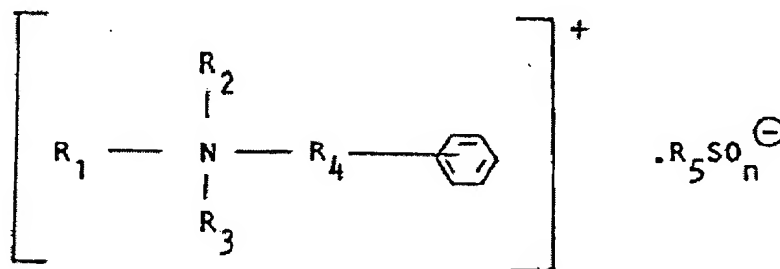
 EP0053888 (A2)  
 US4338390 (A1)  
 EP0053888 (A3)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP57119364  
 Abstract of correspondent: **US4338390**

This invention is directed to a dry electrostatic toner composition containing a resin, a colorant or pigment, and an organic sulfate or sulfonate charge control additive of the following formula: wherein R1 is an alkyl radical containing from about 12 carbon atoms to about 22 carbon atoms, and preferably from about 14 carbon atoms to 18 carbon atoms, R2 and R3 are independently selected from alkyl groups containing from about 1 carbon atom to about 5 carbon atoms, R4 is an alkylene group containing from about 1 carbon atom to about 5 carbon atoms, R5 is a tolyl group or an alkyl group containing from about 1 carbon atom to about 3 carbon atoms and n is the number 3 or 4. Such toners, especially when combined with carrier materials, are useful for causing the development of images in an electrophotographic system.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—119364

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号  
6715—2H

⑯ 公開 昭和57年(1982)7月24日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 9 頁)

## ⑭ トナー組成物

⑰ 特 願 昭56—189848  
 ⑱ 出 願 昭56(1981)11月26日  
 優先権主張 ⑲1980年12月4日 ⑳米国(US)  
 ㉑212969  
 ㉒ 発 明 者 チン・エツチ・ル  
 アメリカ合衆国ニューヨーク州

ウエブスター・フレンチ・ビ  
 ユー・レーン1077  
 ㉓ 出 願 人 ゼロックス・コーポレーション  
 アメリカ合衆国ニューヨーク州  
 ロチェスター・ゼロックス・ス  
 クエア(番地なし)  
 ㉔ 代 理 人 弁理士 浅村 皓 外 4 名

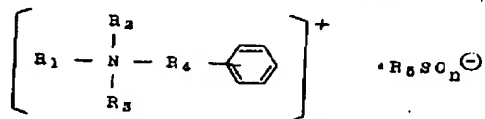
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

トナー組成物

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 樹脂、着色剤、及びトナー重量に対して約  
 0.1 から約 10 % の次の一般式を有する有機スル  
 フェートまたはスルホネート化合物



(式中、 $R_1$  は約 12 個から約 22 個の炭素原子  
 を有するアルキル基であり、 $R_2$  及び  $R_3$  は約 1 個  
 から約 5 個の炭素原子を有するアルキル基の群か  
 らそれぞれ独立に選択されたものであり、 $R_4$  は  
 約 1 個から約 5 個の炭素原子を有するアルキレン  
 基であり、 $R_5$  はトリル基または約 1 個から約 3  
 個の炭素原子を有するアルキル基であり、且つ  $n$   
 は 3 または 4 の数である) から成る乾式静電トナ  
 ー組成物。

- (2)  $R_1$  が約 14 個から約 18 個の炭素原子を有

するアルキル基であり、 $R_2$  と  $R_3$  が約 1 個から約  
 5 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 $R_4$   
 がアルキレン基であり、 $R_5$  がトリル基であり、  
 且つ  $n$  が 3 である特許請求の範囲第 1 項記載のト  
 ナー組成物。

- (3)  $R_1$  がステアリル基であり、 $R_2$  と  $R_3$  がメチ  
 ル基であり、 $R_4$  がメチレン基またはエチレン基  
 であり、 $R_5$  がメチル基であり、且つ  $n$  が 4 であ  
 る特許請求の範囲第 1 項記載のトナー組成物。

- (4) 有機スルホネート化合物がステアリルジメチ  
 ルベンジルアンモニウム  $p$ -トルエンスルホネー  
 トである特許請求の範囲第 1 項記載のトナー組成  
 物。

- (5) 有機スルフェート化合物がステアリルジメチ  
 ルベンジルアンモニウムメチルスルフェートであ  
 る特許請求の範囲第 1 項記載のトナー組成物。

- (6) 有機スルフェート化合物がステアリルジメチ  
 ルフェネテルアンモニウムメチルスルフェートで  
 ある特許請求の範囲第 1 項記載のトナー組成物。

- (7) 有機スルホネート化合物がステアリルジメチ

ルフェネチルアンモニウム p-トルエンスルホネートである特許請求の範囲第1項記載のトナー組成物。

(8) 有機スルホネート材料がセチルジエチルベンジルアンモニウム p-トルエンスルホネートである特許請求の範囲第1項記載のトナー組成物。

(9) 静電像形成方法に使用する現像剤を生成するためにキャリア材料が組成物に加えられた、特許請求の範囲第1項記載のトナー。

(10) キャリアがペルフルオルアルコキシフルオロポリマーで被覆したホエガネイス (Hoeganaes) 鋼キャリアまたは弗化ビニリデン樹脂で被覆した鋼キャリアから選択される、特許請求の範囲第9項記載のトナー。

(11) トナー1部対キャリア200部を用いる、特許請求の範囲第10項記載の現像剤組成物。

(12) 感光体上に負の静電潜像を形成し、該像を正に帯電した乾式静電トナー組成物及びキャリアと接触することを包含し、該トナーが樹脂、着色剤、及びトナー重量に対して約0.1〜約10重量%の

3

(14)  $R_1$  がステアシル基であり、 $R_2$  と  $R_3$  と  $R_4$  がメチル基であり、 $R_5$  がメチレン基またはエチレン基であり、且つ  $n$  が4である特許請求の範囲第12項記載の像形成方法。

(15) 帯電制御添加剤がステアシルジメチルベンジルアンモニウムメチルスルフェートである特許請求の範囲第12項記載の像形成方法。

(16) 帯電制御添加剤がステアシルジメチルフェネチルアンモニウムメチルスルフェートである特許請求の範囲第12項記載の像形成方法。

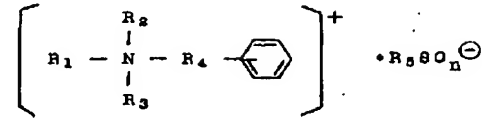
(17) 帯電制御剤がステアシルジメチルフェネチルアンモニウム p-トルエンスルホネートである特許請求の範囲第12項記載の像形成方法。

(18) 帯電制御剤がセチルジエチルベンジルアンモニウム p-トルエンスルホネートである特許請求の範囲第12項記載の像形成方法。

(19) 定着機構としてフューザーロール上の汚れ及び物質の付着が悪影響しないソフトロールフューザーを用いた、特許請求の範囲第12項記載の像形成方法。

5

次の一般式を有する有機スルフェートまたはスルホネート化合物



(式中、 $R_1$  は約12個から約22個の炭素原子を有するアルキル基であり、 $R_2$  及び  $R_3$  は約1個から約5個の炭素原子を有するアルキル基の群からそれぞれ独立に選択されたものであり、 $R_4$  は約1個から約5個の炭素原子を有するアルキレン基であり、 $R_5$  はトリル基または約1個から約3個の炭素原子を有するアルキル基であり、且つ  $n$  は3または4の数である) から成る、像形成方法。

(19)  $R_1$  が約14個から約18個の炭素原子を有するアルキル基であり、 $R_2$  と  $R_3$  が約1個から約5個の炭素原子を有するアルキル基であり、 $R_4$  が約1個から約3個のアルキレン基であり、 $R_5$  がトリル基であり且つ  $n$  が3である特許請求の範囲第12項記載の像形成方法。

4

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規なトナー組成物、及びこの組成物を含有する現像剤材料、及び電子写真像形成方法におけるこの組成物の使用に関するものである。特に本発明は特定の帯電制御添加剤を含有するトナーに関するものであり、該添加剤はトナーに正電荷を与える。本発明の一態様においてこの添加剤を含有するトナー材料は後に詳述するようにビトン (Viton) フューザー方法を用いる電子写真像形成方法に有用である。

電子写真方法、特に乾式電子写真方法はいくつかの先行技術資料の文献で証明されているように公知である。これ等方法において、静電潜像は、例えば米国特許第3,618,552号に開示されているようなカスケード現像、米国特許第2,874,063号及び第3,251,706号に開示されているような磁気ブラシ現像、又は米国特許第3,166,432号に開示されているようなタッチダウン現像を用いて、現像すべき静電潜像に検電性粒子またはトナーを適用することによつて現

6

像される。例えばこの方法でオリジナルの反転コピーを得ることが望ましい。このように例えばポジ・オリジナルからネガ・コピーを、ネガ・オリジナルからポジ・コピーを得ることが望ましい。

先行技術においてトナー材料に正電荷を与える目的で特定の帯電制御剤を用いることが知られている。例えば米国特許第3,893,935号は静電トナー組成物に対する帯電制御剤として特定の第四アンモニウム化合物の使用を開示している。この特許の記載によれば、特定の第四アンモニウム化合物をトナー材料に組み込み、適当なキャリアビヒクルと混ぜ合わせると、比較的高均質な且つ安定した正味のトナー電荷を有するトナー組成物を与える。米国特許第4,079,014号には異なる帯電制御剤すなわちジアゾ型物質を使用して類似の教示がなされている。更に他の帯電制御剤はゼロックスの共願中に開示されており、例えばアルキルピリジニウム物質を含有する。1978年6月1日出願の米国特許出願番号第911,623号参照。

7

ユーザーの相溶性の問題が生ずる。第四アンモニウム化合物及びアルキルピリジニウム化合物のような特定の帯電制御添加剤はビトンフューザーロールと反応する。例えばセチルピリジニウム塩化物のようなアルキルピリジニウム塩化物をトナー混合物の一部とした場合、フューザーロール中の酸化鉛によつて触媒的に変質が生じ不飽和度の高い化合物となりそれは不飽和ビトンと重縮合する。その結果ビトンフューザーは黒色化しそして表面に多数のひび割れを生じさせて、画質を劣化せしめる。それ故、反転方法に使用できるトナーの必要性及びそのようなトナーを含有する現像剤の必要性が生じ、特にビトン型のフューザーロールを使用する電子写真方法用の正帯電トナー材料が必要であり、そうして長期間にわたつて高品質の像の再生が可能となる。更に現像剤セットに添加した新しい未帯電のトナーを速やかに帯電するトナーの必要性があり、かかるトナーは湿度に不感性であり、同時にビトンフューザーロールと適合性がある。

9

上記帯電制御剤の多くは電子写真方法に使用されるビトンフューザーロールのような特定のフューザーロールと相互に影響し合い、このようなフューザーに悪影響を与え画質を悪化せしめる。例えば、特定の帯電制御添加剤化合物をトナー混合物に使用すると、ビトンフューザーロールは退色しそして黒色化し、また表面に多数のひび割れを生じさせる。

電子写真複写機、特に乾式電子写真複写機に使用されるビトンフューザーロールは酸化鉛とデュポン・ビトンE-430樹脂(弗化ビニリデン-ヘキサフルオルプロピレンコポリマー)から製造された軟質ロールから成る。約15部の酸化鉛と100部のビトンE-430を混合しそして高温でロール上に硬化せしめる。明らかに酸化鉛の作用は脱水素によつて橋かけのための不飽和を生成しそしてトナーに対する離型機能を与えるものである。優れた画質はビトンフューザーロールの使用によつて得られるけれども、帯電制御剤がトナー混合物の一部である場合には例えばトナーとフ

8

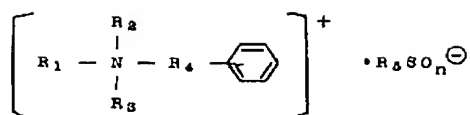
本発明の目的は上記欠点をなくしたトナーを提供することである。

また本発明の目的はトナーが正帯電するトナーとキャリアを含有する現像剤を提供するものである。

本発明の他の目的は現像剤組成物中に用いるトナーの提供であり、かかるトナーは改善したトナー混合帯電性と改善した湿度不感性を有し同時にビトンフューザーロールと適合性のある正帯電粒子を含有する。

更に本発明の目的は感光体表面上の負電荷静電像を現像し、その感光体から有効に静電的にプラークを生ずることなく又は生成像の画質に悪影響することなくプレーンペーパーに転写するトナーを提供することであり、特にこのトナーはビトンフューザーロールが存在する乾式電子複写方法に用いられる現像剤セットの一部として使用される。

本発明のこれ等及び他の目的は樹脂、着色剤または顔料、及び次の一般式で表わされる有機スルフェートまたはスルホネートの帯電制御添加剤



(式中、 $R_1$  は約 12 個から約 22 個の炭素原子、好ましくは約 14 個から 18 個の炭素原子を含有するアルキル基であり、 $R_2$  及び  $R_3$  は約 1 個から約 5 個の炭素原子を含有するアルキル基からそれぞれ独立に選択されたものであり、 $R_4$  は約 1 個から約 5 個の炭素原子を含有するアルキレン基であり、 $R_5$  はトリル基または約 1 個から約 3 個の炭素原子を含有するアルキル基であり、且つ  $n$  は 3 または 4 の数である) を含有する乾式静電トナー組成物を供給することにより達成される。

アルキル基の例としては、メチル、エチル、ヒロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ミリスチル、セチル、オレリ (oleyl)、ペンタデシル、ヘプタデシル、ステアシル等を包含する。 $R_1$  のための好ましいアルキル基はミリスチル、ステアシル、及びセチルを

11

うに例えば有機スルフェートまたはスルホネート化合物の量はトナーの約 0.1 重量% から 10 重量% の範囲で、好ましくはトナー全重量の約 0.5 重量% から約 5 重量% の範囲で存在する。好ましい一例として有機スルフェートまたはスルホネート化合物は約 0.75 重量% から約 3.0 重量% の量存在する。有機スルフェートまたはスルホネート物質は組成中に混合してもよいまたは現像組成物中に着色剤として使用されるカーボンブラックのような着色剤または顔料上に被覆してもよい。被覆して用いる場合には顔料の重量をベースにして約 2 重量% から約 20 重量%、好ましくは約 5 重量% から約 10 重量% の量存在する。

本発明のトナーを製造するために多数の方法が使用でき、一方法は樹脂、及び有機スルフェートまたはスルホネート化合物で被覆した顔料を溶解混合し次いで機械的に粉砕することを包含する。他の方法としては噴霧乾燥、溶液分散、分散重合及び懸濁重合のような公知技術がある。分散重合においては樹脂顔料及び有機スルフェートまたは

含有し、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_5$  のための好ましいアルキル基はメチル、エチル及びプロピルを含有し、 $R_4$  のための好ましいアルキレン基はメチレン及びエチレンである。他のアルキレン基の例としてはプロピレン、ブチレン、ペンチレン等がある。

本発明において有用な有機スルフェートまたはスルホネート物質の例は、ステアシルジメチルベンジルアンモニウム  $p$ -トルエンスルホネート、ステアシルジメチルベンジルアンモニウムメチルスルフェート、ステアシルジメチルフエネチルアンモニウムメチルスルフェート、ステアシルジメチルフエネチルアンモニウム  $p$ -トルエンスルホネート、セチルジエチルベンジルアンモニウムメチルスルフェート、ミリスチルジメチルフエネチルアンモニウム  $p$ -トルエンスルホネート、セチルジメチルベンジルアンモニウムメチルスルフェート等を包含する。

有機スルフェートまたはスルホネート化合物はシステムに悪影響せず且つキャリアに対して正に帯電するトナーをもたらし量で使用する。このよ

12

スルホネート化合物の溶剤分散物を制御条件下で噴霧乾燥して所望の生成物を得る。この方法で製造したトナーは用いたキャリア材料との関係で正帯電したトナーをもたらし且つこれ等材料は後述するように改善された特性を有するものである。

何らかの適当な樹脂を本発明の方法に使用することができるが、この樹脂の代表的なものはポリイミド、エポキシ、ポリウレタン、ビニル樹脂及びポリエステルであり、特にジカルボン酸及びジフェノールから成るジオールから製造されたものがよい。ホモポリマーまたは二種類以上のビニルモノマーのコポリマーを含有する適当なビニル樹脂が本発明のトナーにおいて使用することができる。このビニルモノマー単位の代表的なものとしては、ステレン、 $p$ -クロルスチレン、ビニルナフタレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のようなエチレン的な不飽和モノオレフィン、塩化ビニル、臭化ビニル、弗化ビニルのような塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のような

13

14

ビニルエステル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ドデシルアクリレート、n-オクタールアクリレート、2-クロルエチルアクリレート、フェニルアクリレート、メチル $\alpha$ -クロルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のアリファマチレン脂肪族のモノカルボン酸のエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のようなビニルエーテル、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のようなビニルケトン、塩化ビニリデン、弗化塩化ビニリデン等のようなハロゲン化ビニリデン及びN-ビニルインドール、N-ビニルピロリデン等、及びこれ等の混合物を包含する。

一般にステレンを比較的高率に含有するトナー樹脂が好ましい。使用するステレン樹脂はステレンのホモポリマーまたはステレンと他のモノマー

15

されており、全体は本願の参考となり、ジフェノール反応体は第4欄の5行目の初めに示された式によつて表わされるものであり、且つジカルボン酸は第6欄に示された式によつて表わされるものである。この樹脂の量は全トナー成分の全体が約100%となるように存在し、スルホネート化合物が5重量%存在し、カーボンブラックのような顔料または着色剤が10重量%存在するとき、樹脂材量は約85重量%存在する。

最適な電子写真用樹脂はカールソンの米国再発行特許第25,136号中に一般的に開示されているようなステレン-ブチルメタクリレートコポリマー、ステレン-ビニルトルエンコポリマー、ステレン-アクリレートコポリマー、ポリエステル樹脂、主成分ステレンまたはポリステレンをベースにした樹脂、ラインフランクとジョーンズの米国特許第2,788,288号中に開示されているようなポリステレンブレンド、及びステレン-ブタジエン樹脂によつて達成される。

何れか適当な顔料又は染料がトナー粒子のため

グループのコポリマーであるステレン同族体である。上記の代表的なモノマー単位はいずれもステレンと付加重合により共重合する。またステレン樹脂は二以上の不飽和モノマー材料とステレンモノマーの混合物の重合によつて生成される。使用する付加重合技術は、フリーラジカル、アニオン、及びカチオン重合方法のように公知の重合技術を包含する。これ等ビニル樹脂はいずれも望むならば一以上の樹脂、好ましくは他のビニル樹脂とブレンドすることもでき、それは良好な摩擦帯電特性及び物理的劣下に対する均一な抵抗を確保する。しかしモノビニル型の熱可塑性樹脂もまた使用することができ、その樹脂としては、樹脂変性フェノールホルムアルデヒド樹脂、オイル変性エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリエステル樹脂及びこれ等の混合物を包含する。

またジカルボン酸、及びジフェノールから成るジオールのエステル化生成物は本発明のトナー組成物のための好ましい樹脂材料として使用される。この材料は米国特許第3,655,374号中に説明

16

の着色剤として使用することができ、そのような物質は公知であり、例えばカーボンブラック、マグネタイト、酸化鉄、ニグロシン染料、クロムエロー、ウルトラマリンブルー、デユボンオイルレッド、メチレンブルー、フタロシアニンブルー、及びこれ等の混合物を包含する。記録媒体上に明瞭な可視像を形成できるように顔料または染料はトナーを高度に着色するのに十分な量だけトナー中に存在しなければならない。例えば、従来乾式電子写真による文書複写を望む場合は、トナーはカーボンブラックのような黒色顔料またはナショナルアニリンプロダクト社から入手可能なアマプラスブラックのようなブラック染料から成る。好ましくは顔料はトナー全重量をベースにして約3%から約50%の量で使用されるが、使用顔料が染料である場合は主としてより少量、例えば10重量%未満で使用される。

何れか適当なキャリア材料は、そのキャリア粒子が摩擦帯電的にトナー粒子と逆極性の電荷を得ることができる限り、本発明の現像剤組成物(ト

ナープラスキャリア)を形成するために使用することができる。本発明における一態様においてトナー粒子が付着しキャリア粒子を取り囲むことができるように、キャリア粒子は負極性である。このようにキャリアはトナー粒子が正極性の電荷を取得するように選択され、それは塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化アンモニウムカリウム、ロツシエル塩、硝酸ナトリウム、硝酸アルミニウム、塩素酸カリウム、粒状ジルコン、粒状シリコン、メチルメタクリレート、ガラス、スチール、ニッケル、鉄フェライト、二酸化ケイ素等のような物質を包含し、金属キャリア特に磁気キャリアが好ましい。キャリアは被覆してまたは被覆なしで使用できる。一般に被覆は弗化ポリビニル樹脂を含有するが、しかし他の樹脂特にポリステレン、ハロゲン含有エチレン等のように負に帯電するものも使用できる。使用可能な多数の代表的キャリアは米国特許第2,618,441号、第2,638,522号、第3,618,522号、第3,591,503号、第3,533,835号、及び第3,526,533号中

19

ズヒドラジド；2-ベンジリデン-アミノ-カルバゾール、4-ジメチルアミノ-ベンジリデン、ベンズヒドラジド；2-ベンジリデン-アミノカルバゾール、ポリビニルカルバゾール；(2-ニトロベンジリデン)p-ブロムアニリン；2,4-ジフェニルキナゾリン；1,2,4-トリアジン；1,5-ジフェニル-3-メチルピラゾリン、2-(4'-ジメチルアミノフェニル)ベンゾキサゾール；3-アミノカルバゾール；ポリビニルカルバゾール-トリニトロフルオレノン電荷移動錯体；フタロシアニン及びこの混合物である。

次の実施例によつて、更に本発明の態様を詳述するが、これ等実施例は本発明を説明するためのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。特に判らない限り部及びパーセントは重量によるものである。

#### 実施例1

次の式で表わされるステアリルジメチルベンジルアンモニウムp-トルエンスルフォネート、帯電制御剤がニュージャージー、ローダイ、ヘクセ

21

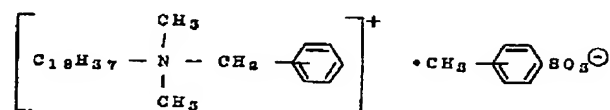
に開示されている。また米国特許第3,847,604号及び第3,767,598号中に開示されているようなニッケルペリーキャリアも使用でき、このキャリアは凹凸表面を特徴とし比較的大きな外表面積をもたらしニッケルのモジュールキャリアピーズである。被覆キャリア粒子の直径は約50から約1000ミクロンであり、それ故キャリアは現像工程中に静電像に付着することを回避するのに十分な密度と慣性を有することができる。

キャリアは適当な組み合わせでトナー組成物と一緒に使用するが、最適結果はキャリア約10から約200重量部に対してトナー約1部を使用する時に得られる。

本発明のトナー組成物は、従来の感光体を包含する、電荷保持が可能な最適静電表面上の静電潜像を現像するために使用するが、本発明のトナーは感光体上に負電荷が存るシステム中で最適に使用され、通常これは有機感光体とともに使用される。このような感光体の例は、ポリビニルカルバゾール、4-ジメチルアミノベンジリデン、ベン

20

ル(Hexcel)社で合成された。



分離した化合物は融点169~173℃を有し且つ非吸湿性であつた。この物質について水分吸収性を測定したところ次の結果を得た。

相対湿度(%)	含水分(%)
20	0
51	0
81	0.04

ステアリルジメチルベンジルアンモニウムp-トルエンスルフォネートをビトンフューザーロールの一部に付着されて、205℃で30分間加熱した。それからビトンフューザーロールをアルコールで洗浄し上記化合物を除去して退色及びひび割れについて試験した。ビトンフューザーロールは退色せず、黒色化せず、表面のひび割れも観察されず、この化合物がビトンフューザーと適合性

22

のあることを示した。

2%のステアリルジメチルベンジルアンモニウムポトリエンスルフォネート、6%のレーガル330(キャボット社から商品として入手可能なカーボンブラック)、92%のステレン/ノブチルメタクリレートコポリマー樹脂65/35(ステレン65重量%、ノブチルメタクリレート35重量%)から成るトナーが溶融混合に次ぐ機械的粉碎によつて製造された。得られたトナーを直径5ミクロンより小さな粒子を除去するために分級した。

3%のトナー濃度で、0.15%のカイナー301(ペングアルト社から商品として入手可能な弗化ビニリデン樹脂)でコートしたホエガネイス(Hoeganaes)キャリアに対するこのトナーの摩擦帯電特性を測定した結果を次に示す。

時 間	トナーのトリボ( $\mu\text{C/g}$ )
10分	+59
1時間	+49
4時間	+36

23

上記現像剤を、負に帯電した有機ポリビニルカルバザール感光体、及びピトンフューザーロールを包含する乾式電子写真像形成装置に使用される。優れた高品質画像を得るばかりでなく50,000像形成サイクル後にもピトンフューザーロールに損傷が発生しなかつた。

#### 実施例2

1重量%のステアリルジメチルベンジルアンモニウムポトリエンスルフォネート、6%のレーガル330カーボンブラック、及び93%のステレン/ノブチルメタクリレートコポリマー樹脂(58重量%のステレン、42重量%のノブチルメタクリレート)を含有するトナー組成物を、実施例1に従つて調製した。このトナーの実施例1のキャリアに対する摩擦帯電特性を、3%トナー濃度で測定した結果は次の通りであつた。

時 間	トナーのトリボ( $\mu\text{C/g}$ )
10分	+54
1時間	+43
4時間	+32

25

24時間

+19

電荷分布の測定により、上記現像剤は狭い電荷分布を有しており、+15 $\mu\text{C/g}$ 未満の低電荷を有する最低無効果数がトナー粒子の1%未満であり、且つ最低の逆符号の負帯電トナー粒子を有することが判明した。混合試験により、現像剤に新しい未帯電トナーを加えたときに、トナーは速やかなる帯電特性を有すること、即ち新しいトナーが1分未満で正に帯電することが判明した。

また上記現像剤を10%、42%及び80%の相対湿度の大気中に48時間さらして、摩擦帯電特性を測定した。

ロールミルで4時間混合した後の摩擦帯電特性は高い相対湿度と低い相対湿度とでわずかしき変化せず、これはこの現像剤が湿度不感性であることを示している。測定結果は次の通りであつた。

相対湿度(%)	4時間後のトナーのトリボ( $\mu\text{C/g}$ )
10	+39
42	+36
80	+34

24

24時間

+20

上記現像剤を10%、45%、及び80%の相対湿度の大気中に48時間さらした。ロールミルで4時間混合後の摩擦帯電特性は高相対湿度及び低相対湿度でわずかしき変化せず、この現像剤が湿度不感性であることを示した。これ等相対湿度でのトナーのトリボは次の通りであつた。

相対湿度(%)	4時間後のトナーのトリボ( $\mu\text{C/g}$ )
10	+31
45	+32
80	+28

#### 実施例3

2%のステアリルジメチルベンジルアンモニウムポトリエンスルフォネート、6%のレーガル330カーボンブラック、及び92%のステレン/ブタジエンコポリマー樹脂(91/9)から成るトナーを溶融混合し次いで機械的粉碎によつて製造した。生成トナーを分級して直径5ミクロンより小さな粒子を除去した。分級トナーを実施例1に配載したキャリアとともに、トナー濃度2.7%

26

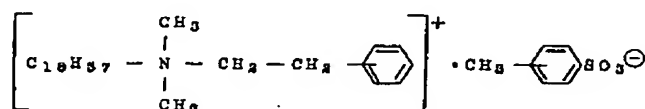


で混合した。トナーの摩擦帯電電荷を測定し次の結果を得た。

時 間	トナーのトリボ ( $\mu\text{c/g}$ )
10分	+83
1時間	+53
3時間	+43
5時間	+35
24時間	+15

#### 実施例4

帯電制御添加剤、次の一般式で表わされるステアリルジメチルフェネチルアンモニウムp-トルエンスルフォネートがN.J. ローザイ、ヘクセル社によつて合成された。



化合物は約75°Cの融点を有し且つ非吸湿性であつた。この物質の水分吸収性を測定したところ次のような結果を得た。

27

ンより小さい粒子を除去した。分級トナーを実施例1に開示されたキャリアと2.7%トナー濃度で混合した。トナーの摩擦帯電電荷を測定したところ次のような結果を得た。

時 間	トナーのトリボ ( $\mu\text{c/g}$ )
10分	+35
1時間	+42
3時間	+32
5時間	+20
24時間	+6

電荷分布の測定により、上記現像剤は狭い電荷分布を有しており、+15  $\mu\text{c/g}$ 未満の低電荷を有する最低無効果数がトナー粒子の1%未満であり、且つ最低の逆符号の負帯電トナー粒子を有するということが判明した。混合試験の結果、現像剤に新しい未帯電トナーを加えた時にトナーが急速な帯電特性を有すること、即ち新しいトナーが1分未満に正帯電することが判明した。

負帯電した実施例1の有機感光体及びビトンフユーザーを使用する装置中で、上記現像剤を試験

29

相対湿度 (%)

含水分 (%)

20	0.02
51	0.02
81	0.05

ステアリルジメチルフェネチルアンモニウムp-トルエンスルフォネートをビトンフユーザーロールの一部に付着せしめ205°Cで30分間加熱した。それからビトンフユーザーロールをアルコールで洗浄し膜化合物を除去して、退色とひび割れについて試験した。ビトンフユーザーロールが退色せず黒色化せず、表面のひび割れも観察されなかつたことはステアリルジメチルフェネチルアンモニウムp-トルエンスルフォネートがビトンフユーザーと適合性があることを示している。

2%のステアリルジメチルフェネチルアンモニウムp-トルエンスルフォネート、6%のレーガル330カーボンブラック、及び92%のステレン/ブタジエンコポリマー樹脂(91/9)から成るトナーを溶解混合し次いで機械的粉碎によつて製造した。得られたトナーを分級し直径5ミクロ

28

した。高濃度のベタ黒及び低濃度の背景部を有する良質なプリントが得られた。ビトンフユーザーは明らかに影響を受けなかつた。

#### 実施例5

2%のステアリルジメチルフェネチルアンモニウムp-トルエンスルフォネート、20%のマピコブラック(シタイーズ・サービス社から商品として入手可能なマグネタイト顔料、及び78%のステレン/エ-プタチルメタクリレート58/42(58重量%のステレンと42重量%のエ-プタチルメタクリレート)コポリマー樹脂を溶解混合し次いで機械的な粉碎によつて製造した。更にトナーを分級し5ミクロンより小さな粒子を除去した。実施例1に記載のキャリアに対するトリボは3%のトナー濃度で以下のような値を示した。

時 間	トナーのトリボ ( $\mu\text{c/g}$ )
10分	+31
1時間	+24
4時間	+21
24時間	+15

30

本明細書を脱むことにより当業者であれば、本発明の他の態様を起すことができる。これ等は本発明の範囲内に含まれる。

代理人 浅 村 皓  
外 4 名

電荷分布の測定により、上記現像剤が狭い電荷分布を有しており、 $+15 \mu\text{c/g}$ 未満の低電荷を有するトナー粒子が1%未満である最低無効果数を有し、且つ最低の逆電荷負帯電トナー粒子を有することが判明した。混合試験の結果、現像剤に新しい未帯電トナーを添加したときトナーは急速に帯電する特性を有すること、即ち新しいトナーは1分未満に正帯電することが判明した。

本発明のトナー及び現像剤はここに記載したように電子写真方法における画像の現像を行うのに有用である。像形成方法の一例において、感光体表面上に負の静電潜像を形成し、次いで本発明の乾式正帯電現像組成物を上記像に接触させる。続いて現像した像を紙のような基体上に転写し、任意に加熱によりそこに永久的に定着した。

実施例2及び3の現像剤組成物を実施例1の乾式電子写真像形成装置において試験したところ、優れた高品質の現像像が得られ、また50,000像形成サイクルの後でもビトンフューザーロールに損傷はなかつた。